

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3128631 A1

⑤① Int. Cl. 3:  
C11D11/02  
C11D3/37

②① Aktenzeichen:  
②② Anmeldetag:  
④③ Offenlegungstag:

P 31 28 631.3  
20. 7. 81  
3. 2. 83

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Reuter, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden, DE; Saran,  
Herbert, Dipl.-Chem. Dr.; Witthaus, Martin, Dipl.-Chem.  
Dr., 4000 Düsseldorf, DE

DE 3128631 A1

⑤④ »Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, Silikone enthaltenden Waschmittels«

Bei der Herstellung eines sprühgetrockneten, ein Silikon-Kieselsäuregemisch als Entschäumer enthaltenden Waschmittels wird zwecks Vermeidung eines Verlustes an Entschäumerwirkung der wäßrige, silikonfreie Waschmittelsatz (A) im Bereich der Sprühdüse bzw. in der zur Sprühdüse führenden Druckleitung mit einer wäßrigen Dispersion (B) vereinigt, die den in einer Teilchengröße von 0,5–40 µm vorliegenden, flüssigen Entschäumer sowie ein filmbildendes, in Wasser lösliches bzw. quellbares, zur Bildung von Mikrokapseln geeignetes Polymeres, vorzugsweise einen Celluloseether, enthält. Die Mikrokapseln bilden sich beim Vereinigen des Ansatzes (A) mit der Dispersion (B) im Augenblick des Versprühens oder auch in der Dispersion selbst, falls dieser vor dem Versprühen Elektrolytsalze zugesetzt werden. (31 28 631)

DE 3128631 A1

30 0 8 1

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 15 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, si-  
likonhaltigen Waschmittels durch Sprühtrocknen eines  
5 wäßrigen Ansatzes mit einem Gehalt an (A) üblichen  
Tensiden, Gerüstsalzen und sonstigen, unter den Be-  
dingungen der Sprühtrocknung beständigen Waschmittel-  
bestandteilen und (B) schaumdämpfend wirkenden Siliko-  
nen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen die Kompo-  
10 nenten (A) enthaltenden wäßrigen Ansatz und eine ge-  
trennt davon hergestellte wäßrige Dispersion, welche  
die Silikone (B) in einer Teilchengröße von 0,5 -  
40 µm sowie ein wasserlösliches bzw. in Wasser quell-  
bares, filmbildendes Polymeres in einer zur Bildung  
15 von Mikrokapseln ausreichenden Menge enthält, gemein-  
sam versprüht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man die die Komponenten (A) bzw. (B) enthaltenden  
20 wäßrigen Ansätze miteinander in einem Bereich verei-  
nigt, der die Sprühdüsen und die zu den Sprühdüsen  
führende Hochdruckleitung umfaßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-  
25 net, daß man den die Komponenten (A) enthaltenden An-  
satz und den die Komponente (B) enthaltenden Ansatz  
getrennt jeweils einer der beiden Zuleitungen einer  
Zweistoffdüse zuführt und gemeinsam versprüht.

...

10.07.81

312863.1

Patentanmeldung D 6198

- 16 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 2 -

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den die Komponenten (A) enthaltenden Ansatz und den die Komponenten (B) enthaltenden Ansatz in der zu der Sprühdüsen führenden Druckleitung vereinigt und mittels Einstoffdüsen gemeinsam versprüht.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension der Komponente (B) verwendet, in der das Gewichtsverhältnis von Silikon zu filmbildenden Polymeren von 10 : 1 bis 2 : 1 beträgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Suspension an Silikon 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% und an filmbildenden Polymeren 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als filmbildende Polymere mindestens eine Verbindung aus der Klasse der Celluloseether, vorzugsweise Carboxymethylcellulose und/oder Methylcellulose, verwendet.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Silikondispersion mit einer Teilchengröße von 1 bis 20 µm verwendet.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension der Komponente (B) verwendet, der zusätzlich bis zu 25 Gew.-%, vorzugs-

...

weise 5 bis 20 Gew.-% eines Elektrolyten, insbesondere Sulfate, Phosphate und Polymerphosphate des Natriums, nach Abschluß der Feindispersierung der Silikone zugesetzt wurden.

- 5
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Mengen der beiden wäßrigen Ansätze vereinigt, daß der Gehalt des sprühgetrockneten Waschmittels an Silikon 0,02 bis
- 10      0,4, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-% beträgt.

20.07.81

3128631

4000 Düsseldorf, den 16. Juli 1981  
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente  
Dr. Wa/St

- 4 -

# P a t e n t a n m e l d u n g

D 6198

## "Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, Silikone enthaltenden Waschmittels"

Waschmittel mit einem Gehalt an schaumdämpfend wirkenden  
5 Silikonen sind bekannt, so z.B. aus der DE-OS 20 50 768  
und der DE-OS 23 38 468. Es handelt sich bei diesen Silikonen um Organopolysiloxane, wie Alkyl- und Arylpolysiloxane, insbesondere Dimethylpolysiloxan, ferner deren Co- und Blockpolymeren mit Polyalkylenoxiden sowie ihre  
10 Acylierungsprodukte mit längerkettigen Carbonsäuren. Üblicherweise enthalten die als Schaumdämpfer eingesetzten Silikone 0,2 bis 10 Gew.-% an hochdisperser Kieselsäure bzw. hochdisperssem Aluminiumoxid, wobei die hochdisperse Kieselsäure beispielsweise durch thermische Zersetzung  
15 von Siliciumtetrachlorid oder durch Fällung aus Silikatlösungen gewonnen und durch Einwirkung siliciumorganischer Verbindungen hydrophobiert sein kann.

Normalerweise reichen bereits Mengen an 0,1 Gew.-% an Silikonen aus, um Waschmittel üblicher Zusammensetzung für  
20 die Anwendung in Haushalts-Trommelwaschmaschinen schaum-sicher zu machen. Es bereitet jedoch technisch erhebliche Schwierigkeiten, derartig geringe Mengen homogen in einem Waschpulver zu verteilen. Wird das Silikon in dem zur  
25 Heißsprühtrocknung bestimmten wäßrigen Ansatz (Slurry) dispergiert, so geht ein wesentlicher Teil der Wirkung bereits bei der anschließenden Sprühtrocknung verloren, so daß man gezwungen ist, die zwei- bis vierfache Menge

...

20.07.61

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 2 -  
- 5 -HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

an dem verhältnismäßig aufwendigen Silikon einzusetzen.  
Es ist deshalb wiederholt vorgeschlagen worden, die Silikon  
auf feste Träger, z.B. Buildersalze oder Perverbindungen  
aufzumischen bzw. in ein Trägermaterial einzubetten  
5 ten und das erhaltene körnige Vorgemisch mit der Hauptmenge  
des Waschmittels, beispielsweise einem sprühetrockneten  
Hohlkugelpulver, zu vermischen. Hierzu sind jedoch mehrere  
gewichtskontrollierte Mischvorgänge erforderlich, was den Aufwand  
erheblich erhöht. Nachteilig ist  
10 ferner, daß es bei dem zusätzlichen Mischprozeß zu einer  
teilweisen Zerstörung der Hohlkugelstrukturen und erhöhter  
Staubbildung kommen kann.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, die schaumdämpfenden  
15 Silikone über eine gesonderte, in den Sprühturm führende  
Sprühdüse zu zerstäuben und auf diese Weise eine gleichmäßige  
Verteilung des Schaumdämpfungsmittels zu erzielen. Es hat sich  
jedoch gezeigt, daß die bekannten Organopolysiloxane sich  
aufgrund ihrer besonderen oberflächenaktiven Eigenschaften  
20 nur unter großen Schwierigkeiten zu Tröpfchen hinreichender  
Kleinheit verdüsen lassen. Vielmehr bilden sich meist größere  
Tropfen, was zu einer weitgehend inhomogenen Verteilung und  
mangelnder Schaumsicherheit des Waschmittels führt. Außerdem  
treten die  
25 Silikone in unmittelbarem Kontakt mit den Waschmittelbestandteilen,  
insbesondere den Tensiden, wodurch die Wirkung der Schaumdämpfer  
während der nachfolgenden Lagerung der Waschmittel wieder zum  
Teil zurückgeht.

...

30.07.81

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 5 -  
- 6 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet die vorstehend  
geschilderten Nachteile. Gegenstand der Erfindung ist ein  
Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, sili-  
konhaltigen Waschmittels durch Sprühtrocknen eines wäßri-  
5 gen Ansatzes mit einem Gehalt an (A) üblichen Tensiden,  
Gerüstsalzen und sonstigen, unter den Bedingungen der  
Sprühtrocknung beständigen Waschmittelbestandteilen und  
(B) schaumdämpfend wirkenden Silikonen, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man einen die Komponenten (A) enthaltenden  
10 wäßrigen Ansatz und eine getrennt davon hergestellte  
wäßrige Dispersion, welche die Silikone (B) in einer  
Teilchengröße von 0,5 - 40 µm sowie ein wasserlösliches  
bzw. in Wasser quellbares, filmbildendes Polymeres in  
einer zur Bildung von Mikrokapseln ausreichenden Menge  
15 enthält, gemeinsam versprüht.

Zu den im wäßrigen Ansatz enthaltenen Bestandteilen (A)  
zählen übliche Tenside, die anionisch, nichtionisch,  
zwitterionisch oder auch kationischer Natur sein können.  
20 Geeignete anionische Tenside sind Seifen, insbesondere  
gesättigte oder einfach ungesättigte Natriumfettsäuresei-  
fen mit 12 bis 22 C-Atomen, Sulfonate, wie Alkylbenzol-  
sulfonate, insbesondere Natriumdodecylbenzolsulfonat,  
ferner Alkansulfonate, Olefinsulfonate,  $\alpha$ -Sulfofettsäu-  
25 ren, Alkylsulfosuccinate und Alkylethersulfonate sowie  
Sulfate, wie Alkylsulfate, insbesondere Fettalkoholsulfa-  
te und Fettalkoholglykoethersulfate. Tenside mit alipha-  
tischen Resten sind üblicherweise geradkettig oder me-  
thylverzweigt (Oxo-Reste), enthalten 10 bis 20 C-Atome  
30 und liegen als Salze des Natriums, Kaliums, Ammoniums

...

20 07 81

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 4 -  
- 7 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

oder organischer Ammoniumbasen vor. Übliche nichtionische Tenside sind insbesondere Alkyl- bzw. Alkenylpolyethylenglykoether mit geradkettigen und/oder methylverzweigten  $C_{10}-C_{20}$ -Resten und 3 bis 30 Glykoethergruppen, ferner 5 Glykoetherderivate mit gleicher Anzahl von C-Atomen und Glykoethergruppen, die sich von Alkylphenolen, Alkylaminen, Thioalkoholen, Fettsäuren und Fettsäureamiden ableiten sowie unter der Bezeichnung "Pluronic" bekannte Blockpolymere des Ethylen- und Propylenoxids. Gemische 10 verschiedener anionischer und/oder nichtionischer Tenside können ebenfalls vorliegen.

Zu den Bestandteilen (A) zählen übliche Gerüstsalze (Buildersalze), wie Polymerphosphate, insbesondere Natrium- 15 umtripolyphosphat, Natriumsilikat der Zusammensetzung  $Na_2O : SiO_2$ , wie 1 : 1 - 1 : 3,5, Natriumcarbonat sowie insbesondere wasserunlösliche, feinkristalline oder amorphe Alkalialuminiumsilikate der Formel  $(Na_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_y$  mit  $x = 0,7 - 1,5$ ,  $y = 1,3 - 4$ , die gebundenes 20 Wasser enthalten und ein Calciumbindevermögen von mindestens 50 mg CaO/g Aktivsubstanz aufweisen.

Zu den Gerüstsalzen zählen weiter die bekannten Sequestrierungsmittel, wie Aminopolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren, die ggf. Hydroxyalkyl- oder Aminogruppen auf- 25 weisen, Polycarbonsäuren, Ethercarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und polymere, ggf. Hydroxyl-, Ether- oder Oxo-Gruppen aufweisende Carbonsäuren, die als Salze des Na, K, Ammoniums oder organischer Ammoniumbasen vorliegen 30 können. Vertreter dieser Sequestrierungsmittel sind beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiaminotetraes

...

20.07.81

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 5 -  
- 8 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

sigsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiaminotetraphosphonsäure, 1-Hydroxy-ethan-1,1-diphosphonsäure, Methylen-diphosphonsäure, Ethylendiphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Geeignete Polycarbonsäuren sind Zitronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofurantetracarbonsäure sowie Carboxymethylethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren, wie 2,2'-Oxydibernsteinsäure, Diglykolsäure, Triscarboxymethylglycerin und Biscarboxymethylglycerinsäure. Geeignete Vertreter polymerer Carbonsäuren sind solche mit einem Molekulargewicht von mindestens 350, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure, Polyitaconsäure, Polymesaconsäure, Polybutentricarbonsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, Isobutylen und Vinylmethylether, ferner die Hydroxy- bzw. Aldehydgruppen aufweisenden Polycarbonsäuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Umwandlung nach Canizzaro erhältlich sind.

Weitere der Substanzgruppe (A) zuzuordnende Bestandteile sind optische Aufheller, vergrauungsverhütende Stoffe, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Methylhydroxypropylcellulose, Stabilisatoren, wie Magnesiumsilikat, Neutralsalze, wie Natriumsulfat, Pulververbesserer, wie Benzol-, Toluol-, Xylol- und Cumolsulfonat sowie Natriumsulfosuccinat, ferner Farbstoffe.

Es handelt sich demnach bei dem vorstehend genannten, der Komponente (A) zuzurechnenden Verbindungen um übliche,

...

20 07 81

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 6 -  
- 9 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

unter den Bedingungen der Heißsprühtrocknung beständige  
Waschmittelbestandteile, die in einem wäßrigen, noch  
pump- und sprühfähigen Ansatz vermischt werden. Der Was-  
sergehalt eines solchen Ansatzes beläuft sich, je nach  
5 Zusammensetzung, im allgemeinen auf 50 - 25 Gew.-%. Der  
wäßrige Ansatz wird üblicherweise vom Ansatzbehälter zu  
einer Hochdruckpumpe gefördert und von dort über eine  
Druckleitung (Steigleitung) zu den Sprühdüsen gepumpt,  
von denen meist mehrere im Kopf des Sprühturms angebracht  
10 und über eine Ringleitung miteinander verbunden sind. In  
manchen Fällen wird der wäßrige Ansatz noch vor der Über-  
führung in den Hochdruckteil in einer Unterdruckkammer  
entgast.

15 Die Vereinigung des die Komponenten (A) enthaltenden  
wäßrigen Ansatzes mit dem die Komponente (B) enthaltenden  
wäßrigen Ansatz, der im folgenden näher beschrieben wird,  
erfolgt vorzugsweise in einem Bereich, der die Sprühdüsen  
selbst sowie die zu den Sprühdüsen führende Hochdrucklei-  
20 tung umfaßt. Erfolgt die Vereinigung in den Sprühdüsen,  
so bestehen diese aus Zweistoffdüsen mit jeweils getrenn-  
ter Zuführung der beiden Teilströme. Mit gleichem Erfolg,  
jedoch geringerem technischen Aufwand, kann die Zusammen-  
führung der beiden Teilströme jedoch auch in der zu den  
25 Sprühdüsen führenden Hochdruckleitung erfolgen, wobei die  
in der Sprühtechnik üblichen Einstoffdüsen verwendet wer-  
den können. In diesem Falle sollte die Vereinigung der  
beiden Teilströme vorzugsweise nahe der Sprühdüse bzw.  
kurz vor dem Verteilerring erfolgen, an den die kreisförmig  
30 angeordneten Sprühdüsen angeschlossen sind. Zusätz-

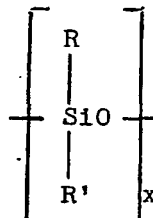
...

liche, ein Homogenisieren der beiden Teilströme fördernde Einbauten sind zu vermeiden, da hierdurch ein Wirkungsverlust eintreten könnte. Diese Arbeitsweise wird bevorzugt angewendet.

5

Der zweite, die Komponente (B) enthaltende wäßrige Ansatz, der ebenfalls sprühgetrocknet aber getrennt von dem die Komponenten (A) enthaltenden Ansatz hergestellt wird, enthält die schaumdämpfend wirkenden Silikone, bei denen es sich, wie eingangs ausgeführt, um Organopolysiloxane handelt, die im Gemisch mit hochdisperser ggf. silanierter (hydrophobierter) Kieselsäure bzw. hochdisperssem Aluminiumoxid vorliegen. Geeignete Silikone im Sinne der Erfindung sind solche, die aus Elementen der Formel

15



20

aufgebaut sind, in der R und R' unabhängig voneinander Alkylgruppen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen oder Arylgruppen, z.B. Phenylgruppen bedeuten und x für Zahlen von etwa 20 bis etwa 2000 steht. Als Endgruppen kommen z.B. Alkyl- oder Hydroxylgruppen in Frage. Besonders geeignet sind Polydimethylsiloxane, die eine Viskosität von 20 cSt bis 1500 cSt/25 °C aufweisen. Die vorgenannten, bei Raumtemperatur flüssigen Organopolysiloxane können auch im Gemisch mit bekannten Polysiloxanharzen

...

20081

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 8 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 11 -

vorliegen, die, wie z.B. in den US-PS 26 76 182, 26 78 893 oder 32 35 509 beschrieben, durch Umsetzung von Alkylsiloxanen mit Chlorsilanen oder  $\text{SiO}_2$  erhältlich sind. Solche Gemische sind z.B. aus der DE-AS 16 19 859  
5 bekannt. Weiterhin sind selbstemulgierende Organopolysiloxane brauchbar, die aus Blockpolymeren von Alkyl- bzw. Arylpolysiloxanen und Polyglykolethern bestehen und z.B. aus den DE-OS 23 45 335, 24 43 853, 25 18 053 und 25 34 250 bekannt sind.

10

Der die Silikondispersion enthaltende wäßrige Ansatz weist außerdem einen Gehalt an filmbildenden, in Wasser löslichen oder quellbaren Hochpolymeren in einer solchen Menge auf, die ausreicht, um Mikrokapseln zu bilden, in  
15 welche die Silikone nach dem Sprühtrocknen im wesentlichen eingeschlossen sind. Das Gewichtsverhältnis von Silikon zu filmbildenden Polymeren beträgt vorzugsweise 10 : 1 bis 2 : 1 und insbesondere 6 : 1 bis 3 : 1. Der Gehalt des wäßrigen Ansatzes an Silikon kann 2 bis 25  
20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, betragen und der Gehalt an filmbildenden Polymeren 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%.

Als in Wasser lösliche bzw. quellbare, filmbildende Poly-  
25 mere eignen sich insbesondere Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (z.B. als Natriumsalz) und Methylcellulose, ferner Hydroxyalkylcellulosen, wie Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Mischether, wie Methylhydroxypropylcellulose und Methylcarboxymethylcel-

...

10.07.81

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 8 -  
- 12 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

lulose. Auch Gemische verschiedener Celluloseether können mit Vorteil verwendet werden.

Weitere brauchbare Hochpolymere sind lösliche bzw. depolymerisierte Stärke, Stärkeether, Stärkeester, ferner synthetische Polymere, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol bzw. teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polymaleinate sowie Copolymere, welche die Elemente der vorgenannten Polymeren enthalten. Auch Gemische der genannten Homo- und Copolymeren sind geeignet.

Bei der Herstellung der wässrigen Dispersion der Silikone geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man zunächst die Polymeren vollständig löst bzw. quellen läßt und anschließend die Silikone zusetzt. Mittels geeigneter mechanischer Misch-, Rühr- und Emulgiervorrichtungen wird dafür gesorgt, daß die Silikone eine Teilchen- bzw. Tröpfchengröße von 0,5 bis 40 µm, vorzugsweise von 1 bis 20 µm, aufweisen. Eine derartige Dispersion ist hinreichend stabil, so daß sie ohne nennenswerte Entmischung zur Sprühanlage gefördert und in der beschriebenen Weise zusammen mit dem waschmittelhaltigen Slurry versprüht werden kann.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können dem die Silikone und Hochpolymeren enthaltenden wässrigen Ansatz nach Abschluß der Feindispergierung der Silikone noch wasserlösliche Elektrolytsalze zugesetzt werden. Da-

...

10081

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 20 -  
- 13 -HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- durch werden die Hochpolymeren ganz oder teilweise aus ihrer wäßrigen Lösung bzw. Aufquellung ausgefällt, so daß sich die Mikrokapseln bereits in dem wäßrigen Ansatz ausbilden. Der Gehalt der Suspension an Elektrolytsalzen
- 5 kann bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, betragen. Geeignete Elektrolytsalze sind z.B. die Chloride, Sulfate und Nitrate des Natriums, Kaliums und Magnesium sowie die Silikate, Phosphate, Pyrophosphate und Polymerphosphate, Acetat, Lactate und Citrate des Natriums und
- 10 Kaliums. Vorzugsweise werden Natriumsulfat und Natriumphosphate einschließlich der Polymerphosphate als Elektrolytsalze eingesetzt. Dispersionen, in denen die Silikone bereits eingekapselt sind, haben den Vorteil, daß sie längere Zeit bevorratet werden können. Aufgerahmte
- 15 Dispersionen können durch einfaches Rühren wieder homogenisiert werden. Wird auf die Anwendung von Elektrolytsalzen verzichtet, so bilden sich die Mikrokapseln im Augenblick des Zusammentreffens mit dem wäßrigen Ansatz, der die Komponenten (A) enthält.
- 20
- Die Mengen der beiden Teilströme werden mittels Dosierungen so reguliert, daß das sprühgetrocknete Waschmittel bei Verlassen des Trocknungsturms 0,02 bis 0,4, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 und insbesondere etwa 0,1 bis 0,15
- 25 Gew.-% an Silikon enthält. Diese Mengen reichen für eine wirksame Schaumdämpfung in den meisten Fällen aus. Sie liegen deutlich unter den Silikonmengen, die erforderlich sind, wenn man die Schaumdepressoren unmittelbar in dem wäßrigen Ansatz dispergiert, der die Hauptmenge der
- 30 Waschmittelbestandteile (Komponenten A) enthält.
- ...

30.07.81

3128631

Patentanmeldung D 6198

- XI -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 14 -

Es war in hohem Maße überraschend, daß es bei dem Ver-  
einigen der beiden getrennt hergestellten Ansätze in der  
Hochdruckleitung bzw. in der Sprühdüse zur Ausbildung  
stabiler, eine Emulgierung der Silikone im Waschmittel-  
5 slurry verhindernder Mikrokapseln kommt bzw. daß die vor-  
gebildeten Mikrokapseln die extremen Scherbeanspruchungen  
sowie die hohen Trocknungstemperaturen, die üblicherweise  
in einem Trockenturm herrschen, weitgehend schadlos über-  
stehen. Weiterhin hat sich überraschend gezeigt, daß die  
10 Mittel bzw. die darin enthaltenen und mit den Waschmit-  
telpartikeln innig verkitteten Mikrokapseln weitgehend  
lagerbeständig sind, so daß es während einer längeren  
Aufbewahrungszeit nicht zu einem nennenswerten Rückgang  
der schauminhibierenden Eigenschaften infolge Wechselwir-  
15 kungen zwischen dem Silikon und den in den Waschmitteln  
vorliegenden Tensiden und Waschalkalien kommt.

...

10.01.81

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 12 -

- 15 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

### Beispiele

#### Beispiel 1

- In einem 110 l fassenden Behälter wurden zunächst 2 kg
- 5 Methylcellulose und 1,7 kg Natrium-carboxymethylcellulose  
in 85 kg Wasser von 20 °C unter Rühren (Propellerrührer)  
gelöst. Nach 1 Stunde wurden 11,3 kg Silikonöl (Produkt  
Y 6067 der UCC) innerhalb von 10 Minuten unter Rühren  
verteilt. Die Feinemulgierung erfolgte in der Weise, daß
- 10 der Inhalt des Behälters mittels einer hochoberflächig laufen-  
den Emulgiervorrichtung, die mit mehreren Rotor- und Sta-  
torscheiben ausgerüstet war, über eine Rohrschleife umge-  
pumpt wurde. Nach ca. 30 Minuten war ein stationärer Zu-  
stand bei einer Tröpfchengröße von 1 - 20 µm erreicht.
- 15 Die Silikonölemulsion wurde nun über eine Hochdruckpumpe  
geführt und bei einem Druck von 52 bar in die zu den  
Sprühdüsen führende Druckleitung eingespeist und mit dem  
Waschmittelslurry vereinigt. Die Einspeisung erfolgte un-  
mittelbar vor dem Übergang der Steigleitung in die zu den
- 20 einzelnen Sprühdüsen (Einstoffdüsen) führende Ringlei-  
tung.

- Der Trockenturm wurde mit Luft von 230 °C Eingangstempe-  
ratur und 87 °C Ausgangstemperatur beschickt, wobei die
- 25 Luft im Gegenstrom und Drall geführt wurde. Der Mengen-  
durchfluß der wäßrigen Ansätze wurde so geregelt, daß  
0,13 Gew.-% Silikonöl im sprühgetrockneten Turmpulver  
vorlagen. Nach Aufmischen von zusätzlichem Natriumperbo-  
rat sank der Gehalt des gebrauchsfertigen Waschpulvers an
- 30 Silikonöl auf 0,11 Gew.-%. Das fertige Waschmittel ent-

...

30.07.81

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 13 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

hielt als wesentliche Bestandteile ca. 15 Gew.-% an anio-  
nischen und nichtionischen Tensiden, 25 Gew.-% an Natri-  
umtripolyphosphat, 24 Gew.-% Natriumalumosilikat, 4,5  
Gew.-% Natriumsilikat, 22 Gew.-% Natriumperborat sowie  
5 4,5 Gew.-% an weiteren üblichen Waschmittelbestandteilen,  
wie Vergrauungsinhibitoren, Sequestrierungsmitteln, opti-  
schen Aufhellern, Duftstoffen und Natriumsulfat.

Die Waschmittel wurden nach einwöchiger Lagerung auf ihr  
10 Schaumverhalten in einer konventionellen Haushalts-Trom-  
melwaschmaschine mit einem maximalen Fassungsvermögen von  
5 kg Trockenwäsche bei einem Waschmitteleinsatz von  
7,5 g/l und einer Füllung von 2 kg sauberem Baumwollgewe-  
be im Temperaturbereich zwischen 30° und 95 °C geprüft.  
15 Sowohl bei Verwendung von Weichwasser von 6° dH als auch  
von Hartwasser von 16° dH kam es zu keinem Zeitpunkt zu  
einer übermäßigen Schaumentwicklung oder einem Überschäu-  
men kommen.

20 Zum Vergleich wurde ein Waschmittel herangezogen, bei dem  
das gleiche Silikonöl auf das nachträglich zum Turmpulver  
zugefügte Natriumperborat aufgemischt worden war, wobei  
die Mengenverhältnisse so gewählt wurden, daß der Gehalt  
des fertigen Waschmittels ebenfalls 0,11 Gew.-% betrug.  
25 Während das Schaumverhalten der beiden zu vergleichenden  
Mittel nach einer Lagerzeit von 24 Stunden gleich war,  
zeigte sich nach einer Lagerzeit von 7 Tagen, daß die  
Wirkung der aufgemischten Vergleichsprobe gegenüber der  
erfindungsgemäßen Probe deutlich nachgelassen hatte, d.h.  
30 die erfindungsgemäßen Mittel erwiesen sich hinsichtlich  
der Wirkungskonstanz dem bekannten Mittel überlegen.

...

200781

3128631

Patentanmeldung D 6198

- 14 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 72 -

### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die Teilströme nicht in der Druckleitung vereinigt, sondern als getrennte Ströme den Zuführungen einer Zweistoffdüse zugeführt wurden. Hinsichtlich der Schaumeigenschaften erwiesen sich die Mittel mit denen gemäß Beispiel 1 als gleichwertig.

### Beispiel 3

10 Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden 1,52 kg Methylcellulose und 1,16 kg Na-Carboxymethylcellulose in 73,32 kg Wasser unter Rühren gelöst, worauf nach 1 Stunde 10 kg des Silikonöls zugemischt wurden. Nach erfolgter Feindis-  
15 perglerung (Tröpfchengröße 1 - 20  $\mu$ m) wurden 14 kg was-  
serfreies Natriumsulfat portionsweise innerhalb von 20 Minuten unter Rühren hinzugefügt. Ein Teil der Cellulose-  
ether fiel dabei aus und bildete stabile Mikrokapseln. Die Kapselsuspension wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in die zu den Einstoffdüsen führende Hochdrucklei-  
20 tung eingespeist. Die Mengen wurden so dosiert, daß der Gehalt des Mittels nach dem Sprühtrocknen und dem Zumischen von 20 Gew.-% Natriumperborat 0,1 Gew.-% an Silikon betrug. Die erhaltenen Mittel erwiesen sich unter Test- und Praxisbedingungen als schaumsicher.

...